

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08G 59/00		A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/20483
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. April 2000 (13.04.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07143		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, CA, CN, CZ, HU, ID, IN, JP, KR, MX, PL, SK, TR, US, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 25. September 1999 (25.09.99)			
(30) Prioritätsdaten: 198 45 607.7 6. Oktober 1998 (06.10.98) DE		Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL TEROSON GMBH [DE/DE]; Hans-Bunte-Strasse 4, D-69123 Heidelberg (DE).			
(72) Erfinder; und			
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHENKEL, Hubert [DE/DE]; Robert-Schumann-Strasse 19/1, D-69207 Sandhausen (DE).			
(74) Anwalt: MATHES, Nikolaus; Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien, Patente (VTP), D-40191 Düsseldorf (DE).			
(54) Title: IMPACT-RESISTANT EPOXIDE RESIN COMPOSITIONS			
(54) Bezeichnung: SCHLAGFESTE EPOXIDHARZ-ZUSAMMENSETZUNGEN			
(57) Abstract			
<p>Condensation products comprised of carboxylic acid dianhydrides, diamines or polyamines, especially polyoxyalkylene amines and polyphenolene or aminophenolene are suited as structural constituents for epoxide resin compositions. In addition, these compositions contain conventional rubber-modified epoxide resins and liquid and/or solid polyepoxides and conventional hardeners and accelerators, and they optionally contain fillers and rheology auxiliary agents. The inventive compositions are suited as impact-resistant, impact-peel-resistant and peel-resistant adhesives used in vehicle manufacturing and in electronics. These adhesives exhibit very good impact-peel characteristics, especially at very low temperatures.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Kondensationsprodukte aus Carbonsäuredianhydriden, Di- oder Polyaminen, insbesondere Polyoxyalkylenaminen und Polyphenolen oder Aminophenolen eignen sich als Aufbaukomponente für Epoxidharz-Zusammensetzungen. Zusätzlich enthalten diese Zusammensetzungen übliche kautschukmodifizierte Epoxidharze sowie flüssige und/oder feste Polyepoxide sowie übliche Härter und Beschleuniger und ggf. Füllstoffe und Reologiehilfsmittel. Derartige Zusammensetzungen eignen sich als schlagfeste, schlagschälteste und schälteste Klebstoffe im Fahrzeugbau und in der Elektronik. Insbesondere bei sehr tiefen Temperaturen weisen diese Klebstoffe sehr gute Schlag-Schäl-Eigenschaften auf.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

"Schlagfeste Epoxidharz-Zusammensetzungen"

Die vorliegende Erfindung betrifft Gemische aus speziellen Copolymeren mit mindestens einer Glasübergangstemperatur von -30°C oder niedriger und phenolterminierten Polyamiden bzw. Polyimiden, Gemische dieser Komponenten mit Epoxidharzen und/oder Addukten von Epoxidharzen an das Copolymere mit niedriger Glasübergangstemperatur und/oder das Polyamid oder das Polyimid sowie thermisch aktivierbare latente Härter für die Harzkomponenten, sowie gegebenenfalls Beschleuniger, Füllstoffe, Thixotropierhilfsmittel und weitere übliche Zusatzstoffe. Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Zusammensetzungen sowie zu deren Verwendung als reaktiven Klebstoff.

Reaktive Schmelzklebstoffe auf Epoxidbasis sind bekannt. Im Maschinen-, Fahrzeug- oder Gerätebau, insbesondere im Flugzeugbau, Schienenfahrzeugbau oder Kraftfahrzeugbau werden die Bauteile aus den verschiedenen metallischen Komponenten und/oder Verbundwerkstoffen in zunehmendem Maße mit Hilfe von Klebstoffen gefügt. Für strukturelle Verklebungen mit hohen Anforderungen an die Festigkeit werden in großem Umfang Epoxidklebstoffe eingesetzt, insbesondere als heißhärtende, einkomponentige Klebstoffe, die häufig auch als reaktive Schmelzklebstoffe formuliert werden. Reaktive Schmelzklebstoffe sind dabei Klebstoffe, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Temperaturen bis zu etwa 80 bis 90°C erweichen und sich wie ein thermoplastisches Material verhalten. Erst bei höheren Temperaturen ab etwa 100°C werden die in diesen Schmelzklebstoffen vorhandenen latenten

Härter thermisch aktiviert, so daß eine irreversible Aushärtung zu einem Duroplasten erfolgt. Zum Fügen der Bauteile, z. B. in der Fahrzeugindustrie, wird der Klebstoff zunächst warm auf mindestens eine Substratoberfläche aufgebracht, die zu verbindenden Bauteile werden dann gefügt. Beim Abkühlen erstarrt der Klebstoff dann und schafft durch dieses physikalische Erstarren eine ausreichende Handhabungsfestigkeit, d. h. eine vorläufige Verbindung. Die so miteinander verbundenen Bauteile werden in den verschiedenen Wasch-, Phosphatier- und Tauchlack-Bädern weiter behandelt. Erst anschließend wird der Klebstoff in einem Ofen bei höheren Temperaturen gehärtet.

Konventionelle Klebstoffe und Schmelzklebstoffe auf Basis von Epoxidharzen sind in ausgehärtetem Zustand hart und spröde. Die mit Ihnen erhaltenen Klebungen weisen zwar in aller Regel eine sehr hohe Zugscherfestigkeit auf. Bei schälender, schlagender oder schlagschälender Beanspruchung, insbesondere bei tieferen Temperaturen platzen diese jedoch ab, so daß es bei dieser Beanspruchungsart der Klebefuge leicht zum Bindungsverlust kommt. Es hat daher bereits zahlreiche Vorschläge gegeben, Epoxidharze durch flexible Zusätze so zu modifizieren, daß ihre Sprödigkeit deutlich reduziert wird. Ein gängiges Verfahren beruht auf der Verwendung spezieller Kautschukaddukte an Epoxidharze, die als heterodisperse Phase in der Epoxidharzmatrix eingelagert sind, so daß die Epoxide schlagfester werden, diese Epoxidharz-Zusammensetzungen werden auch als „Toughened“ bezeichnet. Eine gängige, bekannte Modifizierung von Epoxidharzen der vorgenannten Art besteht in der Umsetzung eines Polybutadien-Co-Acrylnitrilcopolymers mit Carboxyl-Endgruppen mit einem Epoxidharz. Dieses Kautschuk-Epoxidaddukt wird dann in einem oder mehreren unterschiedlichen Epoxidharzen eindispersiert. Dabei muß die Reaktion des

Epoxidharzes mit dem carboxylgruppenhaltigen Butadien-Acrylnitrilkautschuk so geführt werden, daß es nicht zu einer vorzeitigen Aushärtung des Adduktes führt. Obwohl derartig modifizierte Epoxidharz-Zusammensetzungen in bezug auf ihre Schlagfestigkeit bereits eine deutliche Verbesserung gegenüber den unmodifizierten Epoxidharzen darstellen, ist ihr Verhalten gegenüber schälenden bzw. schlagschälenden Beanspruchungen immer noch nicht ausreichend.

Aus der EP-A-0 343 676 sind Schmelzklebstoffzusammensetzungen bekannt, die aus einem Gemisch von mehreren Epoxidharzen, einem phenolischen Harz sowie einem Polyurethan-Epoxidaddukt zusammengesetzt sind. Das darin enthaltene Polyurethan-Epoxidaddukt besteht aus einem Umsetzungsprodukt von mehreren Polyalkylenglykolhomo- und Copolymeren mit primären und sekundären OH-Gruppen, einem Diisocyanat und mindestens einem Epoxidharz. Es wird angegeben, daß diese Schmelzklebstoffzusammensetzung gegenüber verschiedenen, kommerziellen einkomponentigen Schmelzklebstoffzusammensetzungen in ihrer Scherfestigkeit, Schälfestigkeit und Schlagfestigkeit verbessert sind, über die Klebstoffeigenschaften der ausgehärteten Klebefuge bei tiefen Temperaturen werden keine Angaben gemacht.

Die US-A-5 290 857 beschreibt eine Epoxidharzklebstoffzusammensetzung enthaltend ein Epoxidharz sowie ein pulverförmiges Kern/Schalepolymer und einen wärmeaktivierbaren Härter für das Epoxidharz. Das pulverförmige Kern/Schalepolymer ist zusammengesetzt aus einem Kern enthaltend ein Acrylat- oder Methacrylatpolymer mit einer Glasübergangstemperatur von -30°C oder niedriger und einer Schale enthaltend ein Acrylat- oder Methacrylatpolymer, das vernetzende Monomereinheiten enthält und d ssen

Glasübergangstemperatur größer oder gleich 70°C ist, wobei das Gewichtsverhältnis des Kerns zur Schale im Bereich zwischen 10:1 bis 1:4 liegt. Es wird angegeben, daß diese Zusammensetzungen ausgezeichnete Klebstoffeigenschaften wie Schlagfestigkeit, Zugscherfestigkeit und T-Schälfestigkeit haben und außerdem eine gute partielle Gelierbarkeit besitzen. Angaben über die Eigenschaften von Verklebungen mit diesen Klebstoffen bei tiefen Temperaturen werden nicht gemacht.

In analoger Weise beschreibt die US-A-5 686 509 eine adhäsionsverstärkende Zusammensetzung für Epoxidharze bestehend aus pulverförmigen Copolymereteilchen, die ionisch mit einem mono- oder divalenten Metallkation vernetzt sind. Dabei ist der Kernbereich des Kern/Schalepolymers aus einem Dienmonomer und gegebenenfalls vernetzenden Monomereinheiten zusammengesetzt, der eine Glasübergangstemperatur kleiner oder gleich -30°C hat. Das Schalencopolymer hat eine Glasübergangstemperatur von mindestens 70°C und ist aus Acrylat oder Methacrylatmonomereinheiten und radikalisch polymerisierbare ungesättigte Carbonsäureeinheiten zusammengesetzt. Die Klebstoffzusammensetzung soll dabei auf 100 Teile Epoxidharz 15 bis 60 Gewichtsteile des adhäsionsverstärkenden Copolymerpulvers und 3 bis 30 Gewichtsteile eines hitzeaktivierbaren Härtingsagens haben. Diese Zusammensetzungen werden zur Anwendung als Strukturklebstoffe für Automobilteile empfohlen. Angaben über die Tieftemperatureigenschaften derartiger Verklebungen werden nicht gemacht.

Aus der EP-A-0 308 664 sind Epoxidharz-Zusammensetzungen bekannt, die ein Epoxid-Addukt eines carboxylgruppenhaltigen Copolymeren auf Basis von Butadien-Acrylnitril oder ähnlichen Butadiencopolymeren enthalten sowie ein Umsetzungsprodukt eines in Epoxidharzen löslichen oder dispergierbaren

elastomeren Prepolymeren mit endständigen Isocyanatgruppen mit einem Polyphenol oder Aminophenol sowie nachfolgender Umsetzung dieses Adduktes mit einem Epoxidharz. Weiterhin können diese Zusammensetzungen ein oder mehrere Epoxidharze enthalten. Fernerhin werden zur Härtung für diese Zusammensetzungen aminofunktionelle Härter, Polyaminoamide, Polyphenole, Polycarbonsäuren und ihre Anhydride oder katalytische Härtungsmittel und gegebenenfalls Beschleuniger vorgeschlagen. Es wird angegeben, daß diese Zusammensetzungen sich als Klebstoffe eignen, die je nach konkreter Zusammensetzung hohe Festigkeit, hohe Glasübergangstemperatur, hohe Schälfestigkeit, hohe Schlagzähigkeit oder hohe Rißfortpflanzungsbeständigkeit haben können.

In analoger Weise beschreibt die EP-A-0 353 190 Epoxidharz-Zusammensetzungen enthaltend ein Addukt aus einem Epoxidharz und einem carboxylierten Butadien-Acrylnitrilcopolymeren sowie ein Umsetzungsprodukt eines hydroxyl-, mercapto- oder aminotermiinten Polyalkylenglycols mit einer Phenolcarbonsäure mit nachfolgender Umsetzung der phenolischen Gruppe mit einem Epoxidharz vor. Der EP-A-0 353 190 ist zu entnehmen, daß diese Zusammensetzungen sich zur Herstellung von Klebstoffen, Klebefilmen, Patches, Dichtungsmassen, Lacken oder Matrixharzen eignet.

Gemäß der Lehre der EP-A-0 354 498 bzw. EP-A-0 591 307 lassen sich reaktive Schmelzklebstoffzusammensetzungen aus einer Harzkomponente, mindestens einem thermisch aktivierbaren latenten Härter für die Harzkomponente sowie gegebenenfalls Beschleuniger, Füllstoffe, Thixotropierhilfsmittel und weiteren üblichen Zusätzen herstellen, wobei die Harzkomponente durch die Umsetzung von einem bei Raumtemperatur festen Epoxidharz und einem bei Raumtemperatur flüssigen Epoxidharz mit einem oder mehreren

linearen oder verzweigten Polyoxypropylen mit Amino-Endgruppen erhältlich sind. Dabei sollen die Epoxidharze in einer solchen Menge, bezogen auf das Amino-terminierte Polyoxypropylen, eingesetzt werden, daß ein Überschuß an Epoxidgruppen bezogen auf die Aminogruppen gewährleistet ist. Diese Klebstoffzusammensetzungen weisen bereits einen hohen Schälwiderstand im Winkelschälversuch auf, der auch bei tiefen Temperaturen erhalten bleibt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, reaktive Klebstoffe der eingangs genannten Art dahingehend weiter zu verbessern, daß sie eine ausreichende Flexibilität aufweisen, eine erhöhte Schälfestigkeit nicht nur bei Raumtemperatur sondern insbesondere auch bei tiefen Temperaturen unter 0°C aufweisen. Insbesondere soll die Schälfestigkeit bei tiefen Temperaturen und schlagartiger Belastung einen möglichst hohen Wert aufweisen, damit strukturell geklebte Bauteile auch im Falle eines Unfalls (Crash-Verhalten) den modernen Sicherheitsanforderungen im Fahrzeugbau entsprechen. Dabei sollen diese Verbesserungen ohne Beeinträchtigung der Schälfestigkeit bei hohen Temperaturen sowie der Zugscherfestigkeit erzielt werden. Die reaktiven Klebstoffe müssen darüber hinaus unmittelbar nach der Applikation und vor dem endgültigen Aushärten eine ausreichende Auswaschbeständigkeit haben. Dazu müssen die Klebstoff-Zusammensetzungen als Schmelzklebstoff, als hochviskoser, warm zu verarbeitender Klebstoff formulierbar sein. Eine andere Möglichkeit ist die Formulierung als Klebstoff, der durch eine thermische Vorreaktion im sogenannten „Rohbau-Ofen“ oder durch Induktionsheizung der Fügeteile geliert werden kann.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Ansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen in der Bereitstellung von Zusammensetzungen, die

- A) ein Copolymeres mit mindestens einer Glasübergangstemperatur von -30°C oder niedriger und gegenüber Epoxiden reaktiven Gruppen sowie
- B) ein Reaktionsprodukt aus einem Di- oder Polyamin mit einem Carbonsäureanhydrid und einem Polyphenol oder Aminophenol sowie
- C) mindestens ein Epoxidharz enthalten.

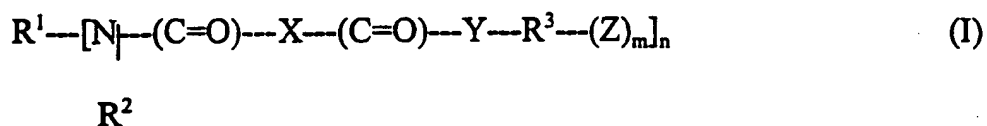
Dabei können die Komponenten A), B) und C) jeweils auch Gemische von Verbindungen der angegebenen Art sein. Vorzugsweise werden die Komponenten A) und B) in separaten Reaktionen mit einem großen stöchiometrischen Überschuß an Epoxidharzen umgesetzt und anschließend ggf. mit weiteren Epoxidharzen, thermisch aktivierbaren Härtern und/oder weiteren Zusätzen gemischt.

Beispiele für die Copolymeren der Aufbaukomponente A) sind 1,3-Dienpolymere mit Carboxylgruppen und weiteren polaren ethylenisch ungesättigten Comonomeren. Als Dien kann dabei Butadien, Isopren oder Chloropren eingesetzt werden, bevorzugt ist Butadien. Beispiele für polare, ethylenisch ungesättigte Comonomere sind Acrylsäure, Methacrylsäure, niedere Alkylester der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise deren Methyl- oder Ethylester, Amide der Acryl- oder Methacrylsäure, Fumarsäure, Itakonsäure, Maleinsäure oder deren niedere Alkylester oder Halbester, oder Maleinsäure- oder Itakonsäureanhydrid, Vinylester wie beispielsweise Vinylacetat oder insbesondere Acrylnitril oder Methacrylnitril. Ganz besonders bevorzugte Copolymere A) sind Carboxyl-terminierte Butadienacrylnitrilcopolymere (CTBN), die in flüssiger Form unter dem Handelsnamen Hycar von der Firma B. F. Goodrich angeboten werden. Diese haben Molekulargewichte zwischen 2000 und 5000 und Acrylnitrilgehalte zwischen 10 % und 30 %. Konkrete Beispiele sind Hycar CTBN 1300 X 8, 1300 X 13 oder 1300 X 15.

Weiterhin können als Aufbaukomponente A) auch die aus der US-A-5 290 857 bzw. aus der US-A-5 686 509 bekannten Kern/Schale-Polymeren eingesetzt werden. Dabei sollen die Kernmonomeren eine Glasübergangstemperatur von kleiner oder gleich $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ haben, diese Monomeren können ausgewählt werden aus der Gruppe der vorgenannten Dienmonomeren oder geeigneten Acrylat- oder Methacrylatmonomeren, ggf. kann das Kernpolymer in geringer Menge vernetzende Comonomereinheiten enthalten. Die Schale ist dabei aus Copolymeren aufgebaut, die eine Glasübergangstemperatur von mindestens $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ hat. Die Schale ist vorzugsweise aus niederen Alkylacrylat oder Methacrylat-Monomereinheiten (Methyl- bzw. Ethylester) sowie polaren Monomeren wie (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamid, Styrol oder radikalisch polymerisierbaren ungesättigten Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden.

Besonders bevorzugt für die Aufbaukomponente A) sind jedoch die Addukte aus Epoxidharzen und den vorgenannten flüssigen CTBN-Kautschuken.

Die Komponente B) kann durch die nachfolgende Formel I dargestellt werden,



Dabei bedeuten

$m = 1$ oder 2 ,

$n = 2$ oder 3 ,

R^1 ein aminoterminierter Rest eines Polyalkylenglykols nach dem Entfernen der funktionellen Gruppen,

$R^2 = H$, C_1 - bis C_6 -Alkyl, -Aryl oder $-(C=O)-$, wobei für $R^2 = -(C=O)-$ die beiden Carbonylgruppen, der Stickstoff und X einen fünfgliedrigen cyclischen Imidring bilden,

X = C_2 - bis C_6 -Alkyl oder Rest eines aromatischen Carbonsäureanhydrids oder -dianhydrids nach dem Entfernen der cyclischen Anhydridgruppe(n),

Y = $-O-$, $-S-$ oder $-NR^4-$, wobei $R^4 = H$ oder C_1 - bis C_4 -Alkyl oder Phenyl,

R^3 = ein carbocyclisch-aromatischer oder araliphatischer $m + 1$ wertiger Rest mit direkt an den aromatischen Ring gebundenen Gruppen Z und $Z = O$, H oder $-NHR^4$.

Dabei ist die Komponente B) ein Reaktionsprodukt aus einem Di- oder Polyamin und einem Carbonsäureanhydrid, wobei das stöchiometrische Verhältnis so gewählt wird, daß das Carbonsäureanhydrid in vorzugsweise doppeltem Überschuß gegenüber den Aminogruppen ist, anschließend werden die verbleibenden Carbonsäureanhydridgruppen oder Carbonsäuregruppen mit einem Polyphenol oder Aminophenol in stöchiometrischem Überschuß so umgesetzt, daß das Kondensationsprodukt phenolische oder Amino-Endgruppen trägt. Dieses Kondensationsprodukt wird in der Regel direkt in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingemischt, es kann jedoch auch mit einem großen stöchiometrischen Überschuß an Epoxidharzen so umgesetzt werden, daß ein Kondensationsprodukt mit terminalen Epoxidgruppen entsteht.

Für die Kondensation können im Prinzip eine Vielzahl von Di- oder Polyaminen verwendet werden, bevorzugt werden jedoch aminoterminierte Polyal-

kylenglycole, insbesondere di- oder trifunktionelle aminoterminierte Polypropylenglykole, Polyethylenglykole oder Copolymere von Propylenglykol und Ethylenglykol. Diese sind auch unter dem Namen „Jeffamin“ (Handelsname der Firma Huntsman) bekannt. Weiterhin besonders geeignet sind die aminoterminierten Polyoxytetramethylenglykole, auch Poly-THF genannt. Außerdem sind aminoterminierte Polybutadiene als Aufbaukomponenten geeignet. Die aminoterminierten Polyalkylenglycole haben Molekulargewichte zwischen 400 und 5000.

Beispiele für geeignete Carbonsäureanhydride sind Maleinsäure-, Bernsteinsäure-, Glutarsäure-, Adipinsäure-, Pimelinsäure-, Korksäure-, Azelainsäure- oder Sebacinsäureanhydrid oder insbesondere Anhydride oder Dianhydride von aromatischen Carbonsäuren oder deren Hydrierungsprodukte wie Phthalsäure-, Benzoltricarbonsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäure-, Mellophansäure-, Pyromelitsäure-, 1,8:4,5- bzw. 2,3:6,7-Naphthalintetracarbonsäure-, Perylen-dianhydrid, Biphenyltetracarbonsäure-, Diphenylethertetracarbonsäure-, Diphenylmethantetracarbonsäure-, 2,2-Diphenylpropanantetracarbonsäure- oder Benzophenontetracarbonsäure-dianhydrid sowie deren Mischungen.

Neben den vorgenannten Carbonsäureanhydriden können auch maleinisierte Öle und Fette als Anhydridkomponenten für die Herstellung des Kondensationsproduktes B) verwendet werden. Maleinisierte Öle und Fette sowie niedermolekulare Polyene werden bekanntermaßen durch En-Reaktion oder durch frei radikalische Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit ungesättigten Verbindungen hergestellt.

Die für das Kondensationsprodukt B) einzusetzenden Polyphenole oder Aminophenole sind entweder aromatische Di- oder Trihydroxyverbindungen, die sich von einem ein- oder mehrkernigen carbocyclisch-aromatischen Rest ableiten oder es sind die entsprechenden Amino-hydroxyverbindungen. Dabei können die aromatischen Ringe entweder kondensiert oder über Brückenglieder oder über eine kovalente Bindung miteinander verknüpft sein.

Beispiele für die erstgenannten Verbindungen sind Hydrochinon, Resorcin, Brenzkatechin, Isomere des Dihydroxynaphthalins (Isomeren-rein oder Mischung mehrerer Isomere) Isomere des Dihydroxyanthracens sowie die entsprechenden Amino-hydroxy-verbindungen. Die Polyphenole oder Aminophenole, die sich von carbocyclisch-aromatischen Verbindungen herleiten, deren aromatische Kerne über Brückenglieder verknüpft sind lassen sich durch die allgemeine Formel II darstellen:



worin Z die oben definierte Bedeutung hat,

AR steht für einen einkernigen aromatischen Rest, der ggf. durch Alkyl oder Alkenylreste weiter substituiert sein kann.

B steht für das Brückenglied, dieses kann ausgewählt werden aus der Gruppe bestehend aus einer covalenten Bindung, $-CR^5R^6-$, $-O-$, $-S-$, $-SO_2-$, $-CO-$, $-COO-$, $-CONR^7-$ und SiR^8R^9- . Dabei bedeuten R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander Wasserstoff, $-CF_3$ oder C_1-C_6 Alkyl oder R^5 und R^6 bilden zusammen mit dem gemeinsamen C-Atom einen cycloaliphatischen Rest mit 5 bis 7 Ring C-Atomen, R^8 und R^9 bedeuten C_1-C_6 -Alkyl. Dabei können die beiden Gruppierungen B und Z in der Formel II unabhängig voneinander in ortho-, meta- oder para-Stellung angeordnet sein. Besonders bevorzugt

Verbindungen der Formel II sind 4,4'-Dihydroxy-diphenyl oder die Bisphenole A und/oder F.

Als Epoxidharze für die Komponente C) bzw. für die Epoxid-Adduktbildung bzw. zur Abmischung der Komponenten A) und B) eignen sich eine Vielzahl von Polyepoxiden, die mindestens 2 1,2-Epoxygruppen pro Molekül haben. Das Epoxid-Äquivalent dieser Polyepoxide kann zwischen 150 und 4000 variieren. Die Polyepoxide können grundsätzlich gesättigte, ungesättigte, cyclische oder acyclische, aliphatische, alicyclische, aromatische oder heterocyclische Polyepoxidverbindungen sein. Beispiele für geeignete Polyepoxide schließen die Polyglycidylether ein, die durch Reaktion von Epichlorhydrin oder Epibromhydrin mit einem Polyphenol in Gegenwart von Alkali hergestellt werden. Hierfür geeignete Polyphenole sind beispielsweise Resorcin, Brenzkatechin, Hydrochinon, Bisphenol A (Bis-(4-Hydroxy-phenyl)-2,2-propan)), Bisphenol F (Bis(4-hydroxyphenyl)methan), Bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutan, 4,4'-Dihydroxybenzophenon, Bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-ethan, 1,5-Hydroxynaphthalin.

Weitere prinzipiell geeignete Polyepoxide sind die Polyglycidylether von Polyalkoholen oder Diaminen. Diese Polyglycidylether leiten sich von Polyalkoholen wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,4-Butylenglykol, Triethylenglykol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol oder Trimethylolpropan ab.

Weitere Polyepoxide sind Polyglycidylester von Polycarbonsäuren, beispielsweise Umsetzungen von Glycidol oder Epichlorhydrin mit aliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäuren wie Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Terephthalsäure oder Dimethylsebacinsäure.

Weitere Epoxide leiten sich von den Epoxidierungsprodukten olefinisch ungesättigter cycloaliphatischer Verbindungen oder von nativen Ölen und Fetten ab.

Ganz besonders bevorzugt werden die Epoxidharze, die sich durch Reaktion von Bisphenol A oder Bisphenol F und Epichlorhydrin ableiten. Dabei werden in der Regel Mischungen aus flüssigen und festen Epoxidharzen eingesetzt, wobei die flüssigen Epoxidharze vorzugsweise auf der Basis des Bisphenols A sind und ein hinreichend niedriges Molekulargewicht aufweisen. Insbesondere für die Adduktbildung der Komponenten A) und B) werden bei Raumtemperatur flüssige Epoxidharze eingesetzt, die in der Regel ein Epoxid-Äquivalentgewicht von 150 bis etwa 220 haben, besonders bevorzugt ist ein Epoxi-Äquivalentgewichtsbereich von 182 bis 192.

Die Härte des reaktiven Klebstoffes im erkalteten Zustand, d. h. insbesondere nach dem Auftragen auf das zu fügende Substrat, aber vor der Aushärtung, hängt vom Kondensationsgrad und damit Molekulargewicht insbesondere der Komponente B) ab sowie vom Verhältnis von festem Epoxidharz zu flüssigem Epoxidharz. Je höher der Kondensationsgrad (und damit das Molekulargewicht) des Kondensationsproduktes B) ist und je größer der Anteil an festem Epoxidharz in der Zusammensetzung ist, um so härter ist der erkaltete, semikristalline Klebstoff.

Als thermisch aktivierbare oder latente Härter für das Epoxidharz-Bindemittelsystem aus den Komponenten A), B) und C) können Guanidine, substituierte Guanidine, substituierte Harnstoffe, Melaminharze, Guanamin-Derivate, cyclische tertiäre Amine, aromatische Amine und/oder deren Mischungen

eingesetzt werden. Dabei können die Härter sowohl stöchiometrisch mit in die Härtungsreaktion einbezogen sein, sie können jedoch auch katalytisch wirksam sein. Beispiele für substituierte Guanidine sind Methylguanidin, Dimethylguanidin, Trimethylguanidin, Tetramethylguanidin, Methylisobiguanidin, Dimethylisobiguanidin, Tetramethylisobiguanidin, Hexamethylisobiguanidin, Hepamethylisobiguanidin und ganz besonders Cyanuguanidin (Dicyandiamid). Als Vertreter für geeignete Guanamin-Derivate sein alkylierte Benzoguanamin-Harze, Benzoguanamin-Harze oder Methoximethylethoxymethylbenzoguanamin genannt. Für die einkomponenten, hitzehärtenden Schmelzklebstoffe ist selbstverständlich das Auswahlkriterium die niedrige Löslichkeit dieser Stoffe bei Raumtemperatur in dem Harzsystem, so daß hier feste, feinvermahlene Härter den Vorzug haben, insbesondere ist Dicyandiamid geeignet. Damit ist eine gute Lagerstabilität der Zusammensetzung gewährleistet.

Zusätzlich oder anstelle von den vorgenannten Härtern können katalytisch wirksame substituierte Harnstoffe eingesetzt werden. Dies sind insbesondere der p-Chlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Monuron), 3-Phenyl-1,1-dimethylharnstoff (Fenuron) oder 3,4-Dichlorphenyl-N,N-dimethylharnstoff (Diuron). Prinzipiell können auch katalytisch wirksame tertiäre Acryl- oder Alkyl-Amine, wie beispielsweise das Benzyldimethylamin, Tris(dimethylamino)phenol, Piperidin oder Piperidinderivate eingesetzt werden, diese haben jedoch vielfach eine zu hohe Löslichkeit in dem Klebstoffsystem, so daß hier keine brauchbare Lagerstabilität des einkomponentigen Systems erreicht wird. Weiterhin können diverse, vorzugsweise feste Imidazolderivate als katalytisch wirksame Beschleuniger eingesetzt werden. Stellvertretend genannt seien 2-Ethyl-2-methylimidazol, N-Butylimidazol, Benzimidazol sowie N-C₁ bis C₁₂-Alkylimidazole oder N-Arylimidazole.

In der Regel enthalten die erfindungsgemäßen Klebstoffe weiterhin an sich bekannte Füllstoffe wie zum Beispiel die diversen gemahlenen oder gefällten Kreiden, Ruß, Calcium-Magnesiumcarbonate, Schwerspat sowie insbesondere silicatische Füllstoffe vom Typ des Aluminium-Magnesium-Calcium-Silicats, z. B. Wollastonit, Chlorit.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen gängige weitere Hilfs- und Zusatzmittel wie z. B. Weichmacher, Reaktivverdünner, Rheologie-Hilfsmittel, Netzmittel, Alterungsschutzmittel, Stabilisatoren und/oder Farbpigmente enthalten.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe lassen sich einerseits als einkomponentige Klebstoffe formulieren, wobei diese sowohl als hochviskose warm applizierbare Klebstoffe formuliert werden können als auch als thermisch härtbare Schmelzklebstoffe. Weiterhin können diese Klebstoffe als einkomponentige vorgeliebte Klebstoffe formuliert werden, im letztgenannten Fall enthalten die Zusammensetzungen entweder feinteilige thermoplastische Pulver wie z. B. Polymethacrylate, Polyvinylbutyral oder andere thermoplastische (Co)polymere oder das Härtungssystem ist so abgestimmt, daß ein zweistufiger Härtungsprozeß stattfindet, wobei der Gelierungsschritt nur eine teilweise Aushärtung des Klebstoffes bewirkt und die Endaushärtung im Fahrzeugbau z. B. in einem der Lackieröfen, vorzugsweise der KTL-Ofen, stattfindet.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen können auch als zweikomponentige Epoxy-Klebstoffe formuliert werden, bei denen die beiden Reaktionskomponenten erst kurz vor der Applikation miteinander vermischt

werden, wobei die Aushärtung dann bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhter Temperatur stattfindet. Als zweite Reaktionskomponente können hierbei die für zweikomponentige Epoxy-Klebstoffe an sich bekannten Reaktionskomponenten eingesetzt werden können, beispielsweise Di- oder Polyamine, aminoterminierte Polyalkylenglykole (z. B. Jeffamine, Amino-Poly-THF) oder Polyaminoamide. Weitere Reaktivpartner können mercaptofunktionelle Prepolymere sein wie z. B. die flüssigen Thiokol-Polymere. Grundsätzlich können die erfindungsgemäßen Epoxyzusammensetzungen auch mit Carbonsäureanhydriden als zweiter Reaktionskomponente in zweikomponentigen Klebstoffformulierungen ausgehärtet werden.

Neben den eingangs erwähnten Anwendungen können die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen auch als Vergußmassen in der Elektro- oder Elektronikindustrie, als Die-Attach-Klebstoff in der Elektronik zum Verkleben von Bauteilen auf Leiterplatten eingesetzt werden. Weitere Einsatzmöglichkeiten der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind Matrix-Materialien für Verbundwerkstoffe wie z. B. faserverstärkte Verbundwerkstoffe.

Ein ganz besonders bevorzugtes Anwendungsfeld der erfindungsgemäßen Klebstoffe sind jedoch strukturelle Verklebungen im Fahrzeugbau.

Je nach Anforderungsprofil an den Klebstoff in bezug auf seine Verarbeitungseigenschaften, die Flexibilität, Schlagschälfestigkeit oder Zugfestigkeit können die Mengenverhältnisse der Einzelkomponenten in verhältnismäßig weiten Grenzen variieren. Typische Bereiche für die wesentlichen Komponenten sind:

- Komponente A): 5-25 Gew.-%, vorzugsweise 10-20 Gew.-%
- Komponente B): 5-30 Gew.-%, vorzugsweise 5-20 Gew.-%
- Komponente C): 10-45 Gew.-%, vorzugsweise 15-30 Gew.-%, wobei sich diese Komponente aus einem oder mehreren flüssigen und/oder festen Epoxidharzen zusammensetzt, wobei sie gegebenenfalls auch niedermolekulare Epoxide als Reaktivverdünner enthalten kann,
- Füllstoffe: 10-40 Gew.-%,
- Härterkomponente (für thermisch härtbare Einkomponentensysteme): 1-10 Gew.-%, vorzugsweise 3-8 Gew.-%,
- Beschleuniger: 0,01 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Gew.-%,
- Rheologie-Hilfsmittel (Thixotropiermittel): 0,5-5 Gew.-%.

Wie bereits eingangs erwähnt, steigen die Anforderungen an moderne Strukturklebstoffe im Fahrzeugbau ständig weiter an, da immer mehr Bauelemente auch tragender Natur durch Klebverfahren gefügt werden. Wie bereits in dem Aufsatz von G. Kötting und S. Singh, „Anforderungen an Klebstoffe für Strukturverbindungen im Karosseriebau“, Adhesion 1988, Heft 9, Seite 19 bis 26 ausgeführt, müssen die Klebstoffe zum einen praxisrelevante Aspekte der Fertigung erfüllen, hierzu gehören automatisierbare Verarbeitung in kurzen Taktzeiten, Haftung auf geölten Blechen, Haftung auf verschiedenen Blechsorten sowie Kompatibilität mit den Prozeßbedingungen der Lackierstraße (Beständigkeit gegen Wasch- und Phosphatierbäder, härtbar während des Einbrennens der KTL-Grundierung, Beständigkeit gegenüber den nachfolgenden Lackier- und Trocknungsoperationen). Darüber hinaus müssen moderne Strukturklebstoffe auch im ausgehärteten Zustand steigende Festigkeits- und Verformungseigenschaften erfüllen. Hierzu gehören die hohe Korrosions- oder Biegesteifigkeit der strukturellen Bauteile sowie die Verformbarkeit bei mechanischer Belastung der Verklebung. Ein

möglichst hohe Verformbarkeit der Bauteile gewährleistet einen erheblichen Sicherheitsvorteil bei stoßartiger Belastung (Crash-Verhalten) bei einem Unfall. Dieses Verhalten läßt sich am besten durch die Ermittlung der Schlagarbeit für ausgehärtete Verklebungen ermitteln, hierbei sind sowohl bei hohen Temperaturen bis +90 °C als auch insbesondere bei tiefen Temperaturen bis zu -40 °C ausreichend hohe Werte für die Schlagarbeit bzw. Schlagschälarbeit wünschenswert bzw. erforderlich. Dabei soll zusätzlich eine möglichst hohe Zugscherfestigkeit erzielt werden. Beide Festigkeiten müssen auf einer Vielzahl von Substraten, hauptsächlich geölten Blechen, wie z. B. Karosseriestahlblech, nach den verschiedensten Methoden verzinktes Stahlblech, Blechen aus diversen Aluminiumlegierungen oder auch Magnesiumlegierungen sowie mit organischen Beschichtungen vom Typ „Bonazinc“ oder „Granocoat“ im Coil-Coating-Verfahren-beschichteten Stahlbleche erzielt werden. Wie in den nachfolgenden Beispielen gezeigt werden wird, erfüllen die erfindungsgemäßen Klebstoffzusammensetzungen diese Anforderungen überraschender Weise in einem sehr hohen Ausmaß.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Bei den Zusammensetzungen sind dabei alle Mengenangaben Gewichtsteile wenn nicht anders angegeben.

Allgemeine Herstellung für die Komponente A)

Unter Stickstoffatmosphäre und Rühren wurden bei 140 °C ein Carboxy-terminiertes Poly(butadien-co-acrylnitril) (Hycar CTBN 1300 X 13) mit einem etwa 10 molaren Überschuß eines flüssigen DGEBA-Epoxidharzes 3 Stunden lang umgesetzt bis zur Konstanz der Reaktion.

Allgemeine Herstellung für das Kondensationsprodukt B)

1 Mol des Carbonsäureanhydrids bzw. Dicarbonsäureanhydrids wurden in einem rühr- und heizbaren Reaktionskessel unter Stickstoffatmosphäre bei 120 °C bis 160 °C mit 0,4 bis 0,7 Mol eines aminotermi- nierten Polyalkylenglykols 3 bis 4 Stunden lang zur Reaktion gebracht, wobei das Polyamin vorgelegt wurde und zunächst auf 130°C aufgeheizt wurde. Das so gebildete Addukt wurde mit etwa 1,1 bis 1,5 Mol eines Polyphenols umgesetzt bis zur Reaktionskonstanz. Der Fortschritt der Reaktion wurde mittels Gel-permeationschromatographie (GPC) verfolgt. Dieses phenolterminierte Polymer wurde dann mit einem Epoxidharz, vorzugsweise einem Diglycidylether des Bisphenols A (DGBEA) gemischt.

Allgemeine Herstellung des Klebstoffs

In einem Knet- er wurden bei Raumtemperatur oder ggf. bei 80 °C die Komponenten A), B) sowie ein flüssiges Epoxidharz und ein festes Epoxidharz unter Zugabe der Füllstoffe, Härter, Beschleuniger und Rheologiehilfsmittel bis zur Homogenität gemischt und anschließend ggf. in noch warmem Zustand in die Lagerbehälter abgefüllt.

Beispiele 1 bis 6

Gemäß der allgemeinen Herstellung für das Kondensationsprodukt B) wurden aus Jeffamine-D-2000 (Polyoxylpropylendiamin, Molekulargewicht 2000) Pyromellitsäuredianhydrid und Resorcin die in Tabelle 1 aufgeführten Kondensationsprodukte B) hergestellt.

Tabelle 1

Beispiel	1	2	3	4	5	6
D-2000	219,0	229,5	222,0	235,5	237,6	200,0
PMSA	48,0	42,0	48,0	41,4	36,9	31,3
Resorcin	33,0	28,5	30,0	31,2	25,5	18,7

D-2000 = Jeffamine D-2000

PMSA = Pyromellitsäuredianhydrid

Die Komponente A) wurde nach dem oben angegebenen Verfahren aus Hycar CTBN 1300 X13 und einem flüssigen DGEBA-Harz hergestellt. Es resultierte eine Zusammensetzung mit 40 % Butylkautschuk und einem Epoxyäquivalentgewicht von 900, Viskosität bei 80°C 200 Pa.s.

Beispiele 7 bis 12

Aus den Komponenten B) gemäß Beispiel 1 bis 6, der Komponente A) sowie einem flüssigen DGEBA-Harz (Epoxyäquivalentgewicht 189), Füllstoffen, Dicyandiamid als Härter sowie Beschleunigern und hydrophober Kieselsäure als Thixotropiermittel wurden erfindungsgemäße Klebstoffzusammen-

setzungen hergestellt. Die Zusammensetzungen sind in der Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2 Erfindungsgemäße Klebstoffe

Beispiel	7	8	9	10	11	12
Komponente B) aus Beispiel 1	13,5					
Komponente B) aus Beispiel 2		13,5				
Komponente B) aus Beispiel 3			13,5			
Komponente B) aus Beispiel 4				13,5		
Komponente B) aus Beispiel 5					13,5	
Komponente B) aus Beispiel 6						13,5
Komponente A)	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0	17,0
DGEBA-Harz flüssig	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0	28,0
Wollastonit	33,7	33,7	33,7	33,7	33,7	33,7
Dicyandiamid	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Fenuron	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Kieselsäure, hydrophob	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0

Wollastonit Füllstoff

Kieselsäure: Cabosil TS 720

In der Tabelle 3 sind die klebetechnischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Beispiele und die klebetechnischen Eigenschaften von Klebstoffen gemäß Stand der Technik gegenübergestellt. Bei dem Klebstoff des Vergleichsversuchs 1 handelte es sich um Terokal 5051 der Firma Henkel Teroson, dieser Klebstoff wurde auf der Basis der Lehre der EP-A-0 354 498 hergestellt. Bei dem Klebstoff des Vergleichsversuches 2 handelt es sich um Betamate 1044/3 der Firma Gurit Essex. Es wird angenommen, daß dieser Klebstoff auf der Basis der Lehre der EP-A-0 308 664 hergestellt wurde.

Tabelle 3 Klebetechnische Eigenschaften

Beispiel	7	8	9	10	11	12	Ver- gleich 1	Ver- gleich 2
Impact -40°C [J]	8,7	11,7	9,4	13,1	6,7	0,7	0,5	3,3
Impact -20°C [J]	12,7	14,7	13,4	16,2	10,5	1,9	0,4	2,6
Impact 0°C [J]	13,2	13,6	15,0	16,8	12,1	3,9	0,9	4,4

Impact RT [J]	15,5	14,7	16,1	16,0	12,9	5,0	2,1	5,2
ZSF -40°C [Mpa]	34,1 scf	31,1 scf	25,2 scf	30,9 cf	28,4 cf	37,8; 80%cf	19,8 cf	20,2 cf
ZSF RT [Mpa]	25,7 cf	22,7 cf	21,6 cf	22,5 cf	18,7 cf	16,4; 80%cf	21,8 cf	21,6 cf
ZSF +90°C [Mpa]	14,8 c	11,9 cf	11,4 cf	12,0 cf	11,0 cf	12,4 cf	10,9 cf	11,1 cf
500 h SST	20,3 c	17,0 cf	17,0 cf	18,9 cf	17,0 cf	n.a.	19,3 cf	18,8 cf
1000 h SST	19,1 c	17,9 cf	14,5 cf	18,2 cf	16,6 cf	n.a.	17,5 cf	16,7 cf

Impact: Schlagschältest nach ISO 11343 bei 2 m/sec

RT: Raumtemperatur

ZSF: Zugscherfestigkeit nach DIN 53283

SST: Salzsprühtest nach DIN 50021

Cf: kohäsives Bruchbild 100%, wenn nicht anders angegeben

Scf: kohäsives Bruchbild mit teilweisem Filmrückstand auf einem Substrat

Wie aus diesen Versuchsergebnissen ersichtlich ist, ist die Schlagschälarbeit gemäß ISO 11343 bei den erfindungsgemäßen Klebstoffen um ein Mehrfaches höher als bei den Klebstoffen gemäß Stand der Technik. Insbesondere bei sehr tiefen Temperaturen ist die Schlagschälarbeit der erfindungsgemäßen Klebstoffe deutlich besser als bei denen des Standes der Technik, ohne daß die Zugscherfestigkeit oder das Alterungsverhalten im Salzsprühtest darunter leidet.

Patentansprüche

1. Zusammensetzung, herstellbar durch Umsetzung eines Carbonsäureanhydrids oder Carbonsäuredianhydrids mit einem Di- oder Polyamin und einem Polyphenol oder Aminophenol.
2. Zusammensetzungen enthaltend
 - A) ein Copolymeres mit mindestens einer Glasübergangstemperatur von -30°C oder niedriger und gegenüber Epoxiden reaktiven Gruppen
 - B) ein Reaktionsprodukt herstellbar durch Umsetzung eines Carbonsäureanhydrids oder -dianhydrids mit einem Di- oder Polyamin und einem Polyphenol oder Aminophenol
 - C) mindestens ein Epoxidharz.
3. Zusammensetzungen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) ein Copolymeres auf Butadienbasis ist.
4. Zusammensetzungen nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) ein carboxylgruppenhaltiges Copolymeres auf der Basis von Butadien-Acrylnitril, Butadien-(Meth)acrylsäureestern, ein Butadien-Acrylnitril-Styrol-Copolymeres oder ein Butadien-(meth)acrylat-Styrol-Copolymeres ist.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) ein Kern-Schale-Polymer ist, dessen Kernpolymer ein Dien-Polymer oder ein (Meth)-acrylat-Polymer mit einer Glasübergangstemperatur von -30°C oder niedriger und das gegebenenfalls mit

0,01 bis 5 Gew.% eines di-olefinischen Comonomers vernetzt sein kann und dessen Schalenpolymer eine Glasübergangstemperatur von 60°C oder höher hat und das aus Monomeren aus der Gruppe Alkyl(meth)acrylat, (Meth)acrylnitril, (Methyl)-Styrol und olefinisch ungesättigten Carbonsäuren oder Carbonsäureanhydriden oder deren Mischungen aufgebaut ist.

6. Zusammensetzungen nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente A) ein Addukt aus einem Epoxidharz und einem Copolymer gemäß Anspruch 2 bis 5 eingesetzt wird.
7. Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) aus
 - a) einem Carbonsäureanhydrid ausgewählt aus Maleinsäure-, Bernsteinsäure-, Glutarsäure-, Adipinsäure-, Pimelinsäure-, Korksäure-, Azelainsäure- oder Sebacinsäureanhydrid oder Phthalsäure-, Benzoltricarbonsäureanhydrid, Mellophansäure-, Pyromellitsäure-, 1,8:4,5- bzw. 2,3:6,7-Naphthalin-tetracarbonsäure-, Perylendianhydrid, Biphenyltetracarbonsäure-, Diphenylethertetracarbonsäure-, Diphenylmethanetetracarbonsäure-, 2,2-Diphenylpropanetetracarbonsäure-, Benzophenontetracarbonsäure-dianhydrid oder deren Mischungen und
 - b) einem Polyamin ausgewählt aus Polyethylenglycol-, Polypropylenglycol-, Polyoxytetramethylen- oder Polybutadien-Di- oder Triamin und
 - c) einem Polyphenol oder Aminophenoldurch Kondensationsreaktion hergestellt wurde.

8. Zusammensetzung nach Anspruch 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) nach Anspruch 7 in einem flüssigen Polyepoxid gelöst wurde.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente B) nach Anspruch 7 mit einem stöchiometrischen Überschuß eines Polyepoxids umgesetzt wurde.
10. Zusammensetzung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich zu den Komponenten A), B) und C)
D) einen latenten Härter aus der Gruppe Dicyandiamid, Guanamine, Guanidine, Aminoguanidine, feste aromatische Diamine und/oder einen Härtungsbeschleuniger sowie
E) gegebenenfalls Weichmacher, Reaktionsverdünner, Rheologie-Hilfsmittel, Füllstoffe, Netzmittel und/oder Alterungsschutzmittel und/oder Stabilisatoren enthält.
11. Verfahren zum Härten der Komponenten A), B), C), D) und gegebenenfalls E) gemäß Anspruch 10 durch Erwärmen der Zusammensetzung auf Temperaturen zwischen 80°C und 210°C, vorzugsweise 120°C bis 180°C.
12. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß Anspruch 10 als hochfester, schlagfester Strukturklebstoff im Fahrzeugbau, Flugzeugbau oder Schienenfahrzeugbau.
13. Verwendung der Zusammensetzungen gemäß Anspruch 10 zur Herstellung von Verbundwerkstoffen, als Vergußmassen in der Elektro- bzw.

Elektronikindustrie sowie als Die-Attach-Klebstoff bei der Herstellung von Leiterplatten in der Elektronikindustrie.

14. Verfahren zum Verkleben von metallischen und/oder Verbundwerkstoffen gekennzeichnet durch die folgenden wesentlichen Verfahrensschritte

- **Aufbringen der Klebstoffzusammensetzung gemäß Anspruch 10 auf mindestens eine der zu fügenden Substratoberflächen gegebenenfalls nach vorheriger Reinigung und/oder Oberflächenbehandlung**
- **Fügen der Bauteile**
- **gegebenenfalls Vorgelieren der Klebstoffzusammensetzung**
- **Aushärten der Verklebung durch Erwärmen der Bauteile auf Temperaturen zwischen 80°C und 210°C, vorzugsweise zwischen 120°C und 180°C.**